

COSMETIC CONTAINING SILOXANE GRAFT CELLULOSE DERIVATIVE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP9136901
Publication date: 1997-05-27
Inventor: YAMAMOTO AKIRA; AOKI HISASHI; KAMEI MASANAO
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- international: C08B3/14; A61K7/00; A61K7/11; C08L1/10
- european:
Application number: JP19950293982 19951113
Priority number(s): JP19950293982 19951113

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9136901

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inexpensive safe cosmetic which can form a film excellent in removability, lubricating properties, etc. by using a specified siloxane graft cellulose derivative as the film former. **SOLUTION:** This cosmetic contains a siloxane graft cellulose derivative represented by formula I [where Cell is a glucose residue of a cellulose (derivative); R<1> is a 1-10C bivalent hydrocarbon group; R<2>, R<3>, R<4>, R<5>, R<6> and R<7>, which may be the same or different from each other, are monovalent hydrocarbon groups; R<8>, R<9> and R<10>, which may be the same or different from each other, are monovalent hydrocarbon groups or the like; (m) is an integer of 0-5; (n) is a number of 3-200; and (x) and (y) are numbers corresponding to 1-30wt.% based on the cellulose derivative, siloxane] as the film former. The compound of formula I is obtained by reacting a hydroxy thermoplastic cellulose derivative with an isocyanato-containing organopolysiloxane represented by formula II (wherein R<1> to R<10>, (m) and (n) are as defined in formula I.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

エタノール	15.0〃
液化石油ガス	8.0〃
合計	100.0 重量%

【0020】〔比較例1〕比較例として実施例3～4で使ったシロキサングラフトセルロース誘導体に替えてヒドロキシプロピルセルロースを配合した以外は、実施例3～4と同一の成分組成でヘアフォームを調製し、表1の各項目について下記の基準で実施例と比較例の調製品を比較評価し、その結果を表1に示した。

(評価基準)

○：本発明品の方が比較例の製品よりすぐれている。

△：本発明品と比較例の製品とは同等である。

×：比較例の製品の方が本発明品よりすぐれている。

【0021】

【表1】

試験項目	実施例3	実施例4
べたつきのなさ	○	○
滑り性	○	○
セット力	△	△
洗い落とし易さ	△	△
櫛通り性	○	○
総合評価	○	○

【0022】以上の実施例の結果から、潤滑性等に優れたシロキサングラフトセルロース誘導体を皮膜形成剤として使用した本発明の化粧料は比較例の製品に比較して極めて優れたものであることが確認された。

【0023】

【発明の効果】シロキサングラフトセルロース誘導体を皮膜形成剤として使用した本発明の化粧料は従来品、競合品に比較して潤滑性などの点で優れ、皮膜の除去性に

ついては同等である。また本発明の第2の発明における皮膜形成剤のシロキサングラフトセルロース誘導体の製造方法は洗浄工程や溶剤回収工程が不要であるだけでなく、反応収率も高く、従ってロスも少なく、殆ど定量的に短時間で目的物が得られるという利点があり、極めて工業的有利な方法であるため、これを使用して製造される化粧料は潤滑性などの点で優れているのに加えて、安価で安全なものである。

フロントページの続き

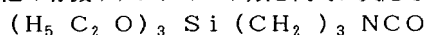
(72)発明者 亀井 正直

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

発明の方法でエチルセルロースに対して10重量%反応させれば、オルガノポリシロキサン特性である撥水性、潤滑性とセルロース誘導体の皮膜形成性とを併せて有するシロキサングラフトセルロース誘導体が得られ、このものは本発明の化粧料の原料の皮膜形成剤として極めて有用である。

【0014】このように本発明における方法で製造されるシロキサングラフトセルロース誘導体は、オルガノポリシロキサンとセルロースのそれぞれの特性を併せてもつ材料であるため、上記化粧料の皮膜形成剤としての用途の他にガス分離膜、接着剤、塗料、医療用材料などとしても有用である。なお本発明におけるシロキサングラフトセルロース誘導体の製造方法は無溶媒、無触媒を特徴とするが、水酸基を有する熱可塑性セルロース誘導体の溶解条件下でより反応速度を大きくするために少量のトリエチルアミンなどの触媒やジメチルホルムアミドなどの溶媒を添加して反応させてもよい。また本発明の第2の発明におけるシロキサングラフトセルロース誘導体にさらに別の機能を付与する目的で、例えば下記式のようなイソシアネートプロピルトリエトキシシランなどの他の有機イソシアネート類を同時に反応させてもよい。



【0015】

【発明の実施の形態】次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【実施例】

(シロキサングラフトセルロース誘導体の製造例1) ラボプラストミル〔東洋精機製作所(株)製〕にヒドロキシプロピルセルロース〔信越化学工業(株)のHPC LE-Gタイプ〕100重量部と平均組成式が下記式(化7)(A)で示されるオルガノポリシロキサン5重量部とをよく混合して仕込み、窒素雰囲気下、140~150℃で10分間溶解・混合し反応させた。これを冷却してとり出し、赤外線吸収スペクトルでNCO基の吸収波数(2,350cm⁻¹)がなくなったことを確認し、反応が完結していることを確認

した。シロキサングラフトヒドロキシプロピルセルロース105重量部が得られた。

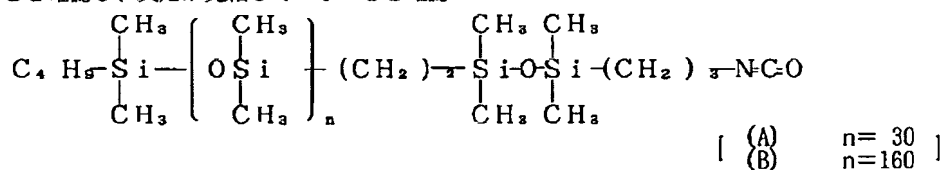
【0016】〔実施例1〕このものはエチルアルコールと水との混合溶液(重量比1:1)、エチルアルコール、イソプロピルアルコールに各々溶解することを確認した。ついでこのシロキサングラフトヒドロキシプロピルセルロースの5重量%エタノール溶液をポリエステルフィルム表面に塗布し、乾燥後動摩擦係数を測定したところ0.21であった。ヒドロキシプロピルセルロースについて同様にして動摩擦係数を測定したところ0.39であり、この結果からオルガノポリシロキサンのもつ潤滑性がシロキサングラフトヒドロキシプロピルセルロースに付与されていることを確認した。〔なお動摩擦係数は、協和界面科学(株)製の装置を用い、50gのSUSボールの荷重で、速度20cm/minで測定して得た値である。〕

【0017】(シロキサングラフトセルロース誘導体の製造例2) エチルセルロース〔信越化学工業(株)製商品名N-7-G, グルコース単位当りエチル基=2.3, 水酸基=0.7含有〕100重量部と平均組成式が下記式(化7)

(B)で示されるオルガノポリシロキサン10重量部とをよく混合し、製造例1と同様にラボプラストミルで195~205℃で20分間溶解・混合し反応させた。次いでこれを冷却してとり出し、赤外線吸収スペクトルでNCO基の吸収波数がなくなったことを確認して、反応が完結していることを確認した。シロキサングラフトエチルセルロース110重量部が得られた。

【0018】〔実施例2〕このものをトルエン・ブチルセロソルブ(重量比9:1)の混合溶剤に5重量%溶解し実施例1と同様に動摩擦係数を測定したところ、0.14を示しオルガノポリシロキサンの潤滑性がシロキサングラフトエチルセルロースによく付与されていることを確認した。一方エチルセルロースの動摩擦係数は0.32であった。

【化7】



【0019】〔実施例3~4〕

(ヘアフォーム剤の調製) 実施例1、2により得られたシロキサングラフトセルロース誘導体を用いて、下記組

(ヘアフォーム剤組成)

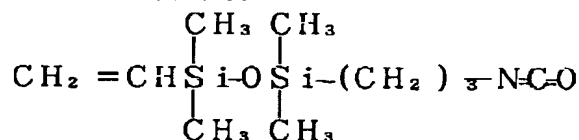
シロキサングラフトセルロース誘導体(実施例1及び2)	5.0重量%
流動パラフィン	5.0〃
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	1.0〃
香料	適量〃
脱イオン水	適量〃

成によりヘアフォーム剤を調製し、それぞれ実施例3、4の本発明品とした。

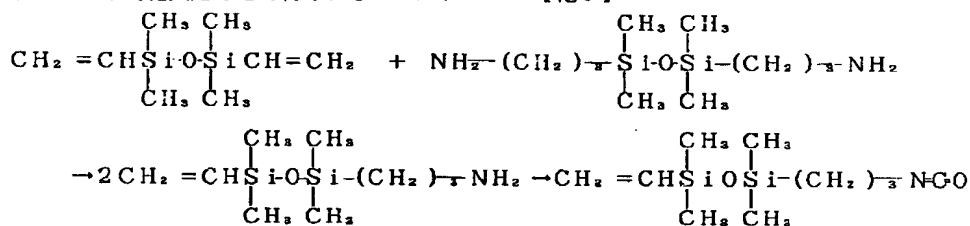
れるオルガノポリシロキサンは水酸基を含有する熱可塑性セルロース誘導体に対して1~30重量%含有されるのが好適である。これは1重量%未満であるとシロキサングラフトセルロース誘導体により形成される皮膜の耐油性、耐水性が不十分であり、30重量%を超えると洗髪時に皮膜の除去性が悪くなり、石けんやシャンプーに溶解しなくなる。

【0008】本発明の第2の発明は前記のように水酸基を有する熱可塑性セルロース誘導体を溶融条件下において一般式(化2)で示されるオルガノポリシロキサンと反応させて得られるシロキサングラフトセルロース誘導体を皮膜形成剤として含有する化粧料の製造方法である。従来のシロキサングラフトセルロース誘導体の製造方法は溶剤中でセルロース誘導体と通常のオルガノポリシロキサンとを反応させるもので、未反応物や触媒の洗浄除去工程、溶剤回収工程、乾燥工程などの煩雑な後処理工程を必要とするため、製造コストが著しく高くなり、工業的には極めて不利であるため、このシロキサングラフトセルロース誘導体は特殊な用途以外に使われていないのが現状である。

【0009】発明者等は先に特願平7-85490により文献未記載の新規なシロキサングラフトセルロース誘導体及びその製造方法について出願したが、その製造方法は溶剤中で水酸基を有する熱可塑性セルロース誘導体とオルガノポリシロキサンとを反応させるものであった。本発明の第2の発明におけるシロキサングラフトセルロース誘導体の製造方法は、水酸基を有する熱可塑性セルロース誘導体の溶融条件下において行うが、その反応温度は



(化5)の化合物は、反応式(化6)のように、ジビニルテトラメチルシロキサンとジアミノプロピルテトラメチルシロキサンとを不均化反応させて得られるビニルア



【0012】本発明におけるシロキサングラフトセルロース誘導体の製造方法の例としては、例えば(化2)の1例として、(化2)において $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}^2 \sim \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^{10} = \text{C}_4\text{H}_9$, $m=1, n=30$ とした、オルガノポリシロキサンをヒドロキシプロピルセルロースに対して5重量%加え、本発明の方法に従って反応させれば、水-エタノールの混合液に可溶で且つオルガノポリシロキサンの特性

セルロース誘導体の種類によって異なり、通常130~200℃が好適である。その反応方法はセルロース誘導体を溶融状態で混練しながら一般式(化2)で示されるオルガノポリシロキサンを少量ずつ添加し混合・反応させる方法と、両者をあらかじめ低温で混合させておき、これを溶融温度まで上昇させて反応させる方法があるが、この孰れでもよい。反応は酸化反応防止の為に窒素などの不活性ガス存在下で行うことが望ましい。反応生成物はペレットなどの成形品として得ることができる。

【0010】本発明におけるシロキサングラフトセルロース誘導体の新規な製造方法は水酸基を有する熱可塑性セルロース誘導体の溶融条件下で行うが、重要な点は一般式(化2)のオルガノポリシロキサンのイソシアネート当量がセルロース誘導体が含有する水酸基の当量よりやや下まわるようなオルガノポリシロキサンの添加量で混合・反応させることが必要である。これは比較的高価な(化2)のオルガノポリシロキサンの未反応物をできるだけ少なくするためである。また前記したような理由でオルガノポリシロキサンはセルロース誘導体に対し、通常1~30重量%グラフトされるように添加するのがよい。

【0011】(化2)のオルガノポリシロキサンの製造例としては、例えば公知の方法で製造される片末端ヒドロジエンポリシロキサンと下式(化5)のビニルイソシアナートプロピルテトラメチルシロキサンとを付加反応させて製造する。

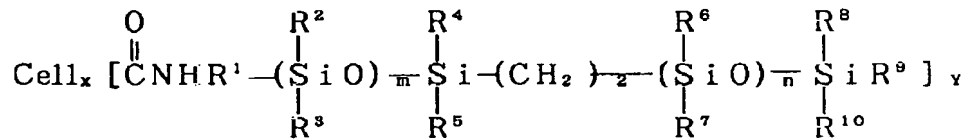
【化5】

ミノプロピルテトラメチルシロキサンをホスゲンやクロロ酸エステルと公知の方法で反応させて得られる。

【化6】

である撥水性、潤滑性、光沢付与性を有し且つセルロース誘導体が有する良好な皮膜形成性を併せて有するものが得られ、これは本発明の化粧料の原料の皮膜形成剤として極めて有用である。

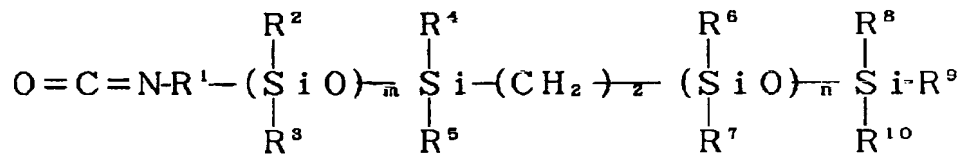
【0013】更にエチルセルロースに(化2)の1例として、(化2)において $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}^2 \sim \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^{10} = \text{C}_4\text{H}_9$, $m=1, n=30$ とした、オルガノポリシロキサンを本



〔ここに Cell-はセルロースまたはセルロース誘導体のグルコース残基を、 R^1 は炭素数1～10の2価の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同一または互いに相異なる炭素数1～10の1価の炭化水素基を表わし、 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ同一または互いに相異なる炭素数1～10の1価の炭化水素基または $-\text{OSiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ で示されるシロキシ基を（ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は炭素数1～10の1価の炭化水素基）、 m は0～5の整数、 n は

3～200の数、 x 、 y はシロキサンがセルロース誘導体に対し1～30重量%含有されるような値〕で示されるシロキサングラフトセルロース誘導体を含有する化粧料であり、このシロキサングラフトセルロース誘導体が水酸基を有する熱可塑性セルロース誘導体を熔融条件下において下記一般式（化4）

【化4】



〔ここに R^1 は炭素数1～10の2価の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同一または互いに相異なる炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ同一または互いに相異なる炭素数1～10の1価の炭化水素基または $-\text{OSiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ で示されるシロキシ基（ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は炭素数1～10の1価の炭化水素基）、 m は0～5の整数、 n は3～200の数〕で示されるイソシアネート基含有オルガノポリシロキサンと反応させて得られることを特徴とする化粧料の製造方法である。

【0005】以下本発明について詳細に説明する。本発明におけるシロキサングラフトセルロース誘導体は、A) 水酸基を有する熱可塑性セルロース誘導体とB) 一般式（化2）で示されるイソシアネート基含有オルガノポリシロキサン（以下ではオルガノポリシロキサンと略称する）を反応させて得られるものであるが、この反応に使用可能なセルロース誘導体としてはエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロースエーテル誘導体、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレートなどのセルロースエステル誘導体などが例示される。これらのセルロース誘導体においてはグルコース単位当たりの平均水酸基数が0.3以上であることが好ましい。0.3未満ではこれとオルガノポリシロキサンとの反応が遅くなり、オルガノポリシロキサンの特性を有した目的物が十分に得られにくい。またその重合度は通常のセルロース誘導体の有する範囲であれば良いが、反応時の溶液の粘性及び得られるシロキサングラフトセルロース誘導体を有機溶剤に溶解した際の溶解性、溶液の粘度を考慮すると50～4,000が好ましい。

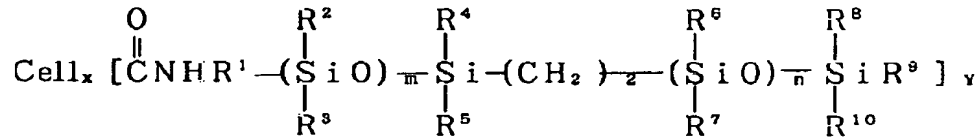
【0006】また本発明において使用されるオルガノボ

リシロキサンは、前記一般式（化2）で示されるものである。この R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} で示される炭素数1～10の1価または2価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；クロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などの置換炭化水素基などが例示され、この R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ互いに同じものでも相異なるものでもよい。また、この R^8 、 R^9 、 R^{10} は $-\text{OSiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ で示されるシロキシ基であってもよく、このシロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、エチルジメチルシロキシ基、フェニルジメチルシロキシ基、ビニルジメチルシロキシ基、クロロメチルジメチルシロキシ基、3,3,3-トリフルオロプロピルジメチルシロキシ基などが例示される。

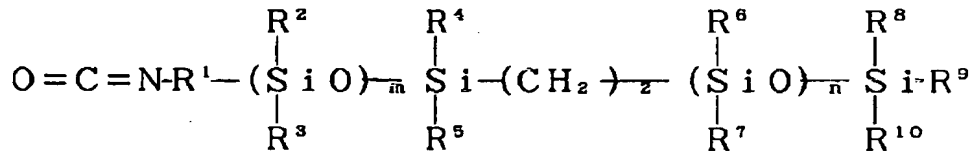
【0007】本発明において使用されるオルガノポリシロキサンは、前記一般式（化2）で示されるものであり、 n は3～200が好ましい。これは n が3未満であるとオルガノポリシロキサンとしての特性がなく、また n が200を超えるとグラフト反応速度が遅くなり実用的ではない。またこのオルガノポリシロキサンの製造方法の1例は、1分子中にイソシアネート基とビニル基とをそれぞれ有するシリコン化合物と SiH 基を1分子中に1個有する直鎖オルガノハイドロジェンポリシロキサンとを白金系触媒などのハイドロシリレーション触媒の存在下にハイドロシリレーションすることにより、イソシアネート基を1分子中に1個有するオルガノポリシロキサンを製造することができる。また本発明において使用さ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 皮膜形成剤として下記一般式(化1)



【ここに Cell-はセルロースまたはセルロース誘導体のグルコース残基を、R¹は炭素数1～10の2価の炭化水素基を表し、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ同一または互いに相異なる炭素数1～10の1価の炭化水素基を表わし、R⁸、R⁹、R¹⁰はそれぞれ同一または互いに相異なる炭素数1～10の1価の炭化水素基または-O-SiR¹¹R¹²R¹³で示されるシロキシ基を(R¹¹、R¹²、R¹³は炭素数1～10の1価の炭化水素基)、mは0～5の整数、nは



【ここにR¹は炭素数1～10の2価の炭化水素基を表し、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ同一または互いに相異なる炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、R⁸、R⁹、R¹⁰はそれぞれ同一または互いに相異なる炭素数1～10の1価の炭化水素基または-O-SiR¹¹R¹²R¹³で示されるシロキシ基(R¹¹、R¹²、R¹³は炭素数1～10の1価の炭化水素基)、mは0～5の整数、nは3～200の数】で示されるイソシアネート基含有オルガノポリシロキサンと反応させて得られることを特徴とする請求項1記載の化粧料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は皮膜形成剤としてシロキサングラフトセルロース誘導体を含有する化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より毛髪や皮膚の化粧料の皮膜形成剤として使用されている化合物としてはポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体等がある。しかしこのような皮膜形成剤による皮膜は吸湿性が強いので高湿度条件下では空気中の水分を吸収し、粘着性が増加し、例えばヘアフォームなどの整髪剤の場合は髪がベトツキ、櫛通りが悪くまた洗髪時には整髪剤が洗い落としにくいものとなる。また皮膜形成剤としてオルガノポリシロキサンも撥水性、潤滑性、光沢付与性に優れていることから使用されているが、その配合量が

【化1】

3～200の数、x、yはシロキサンがセルロース誘導体に対し1～30重量%含有されるような値】で示されるシロキサングラフトセルロース誘導体を含有する化粧料。

【請求項2】 シロキサングラフトセルロース誘導体が水酸基を有する熱可塑性セルロース誘導体を熔融条件下において下記一般式(化2)

【化2】

多くなるとベタつきを生じるという問題点がある。オルガノポリシロキサンについてのこの問題を解決するために、オルガノポリシロキサンを含むマクロモノマーを、ビニルピロリドンやアクリレート、メタアクリレート等のビニル化合物とラジカル重合させて、重合体として用いることも提案されている。しかしこれらのものはいずれも合成高分子を主体とするので生分解性は期待できず、環境への悪影響も考えられる上、皮膚、粘膜、毛髪安全性の点でも不安がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の皮膜形成剤に起因する化粧料の諸問題点、即ち吸湿性が強いので高湿度条件下では空気中の水分を吸収し、粘着性が増加し、ヘアフォームなどの場合は髪がベトツキ、櫛通りが悪くまた洗髪時には整髪剤が洗い落としにくいことなどの問題点を解決する皮膜形成剤について鋭意研究した結果、前記シロキサングラフトセルロース誘導体が、オルガノポリシロキサンの有する撥水性、潤滑性、光沢付与性などと、セルロース誘導体が有する皮膜形成性、生分解性、安全性などの特性を併せ有することを発見して本発明を完成させた。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は皮膜形成剤として下記一般式(化3)

【化3】

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-136901

(43)公開日 平成9年(1997)5月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 B 3/14			C 0 8 B 3/14	
A 6 1 K 7/00			A 6 1 K 7/00	J
			7/11	
C 0 8 L 1/10	L A C		C 0 8 L 1/10	L A C
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)				
(21)出願番号	特願平7-293982		(71)出願人	000002060
(22)出願日	平成7年(1995)11月13日			信越化学工業株式会社
				東京都千代田区大手町二丁目6番1号
			(72)発明者	山本 昭
				群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
				信越化学工業株式会社シリコン電子材料
				技術研究所内
			(72)発明者	青木 寿
				群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
				信越化学工業株式会社シリコン電子材料
				技術研究所内
			(74)代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シロキサングラフトセルロース誘導体を含有する化粧料及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高湿度条件下では空気中の水分を吸収し、粘着性が増加し、ヘアフォームなどの場合は髪がベトツキ、櫛通りが悪くまた洗髪時には整髪剤が洗い落としにくいなどの従来の問題点を解決し、撥水性、潤滑性、光沢付与性、皮膜形成性、生分解性、安全性などの特性を併せ有する皮膜形成剤。

【解決手段】 皮膜形成剤としてシロキサングラフトセルロース誘導体を含有する化粧料及びシロキサングラフトセルロース誘導体が水酸基を有する熱可塑性セルロース誘導体を溶融条件下においてイソシアネート基含有オルガノポリシロキサンと反応させて得られる上記の化粧料の製造方法。